

## CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS

**Patent number:** JP7299360  
**Publication date:** 1995-11-14  
**Inventor:** SATOU HIRONORI; MATSUURA SHINJI; TAKI KENICHI; TANAKA HIROHISA; TAKAHASHI ICHIRO  
**Applicant:** CATALER IND CO; DAIHATSU MOTOR CO LTD  
**Classification:**  
**- international:** *B01D53/86; B01D53/94; B01J23/63; B01D53/86; B01D53/94; B01J23/54; (IPC1-7): B01J23/63; B01D53/86; B01D53/94; B01J23/63*  
**- european:**  
**Application number:** JP19940097663 19940511  
**Priority number(s):** JP19940097663 19940511

**Report a data error here**

### Abstract of JP7299360

**PURPOSE:**To obtain a ternary catalyst for an internal combustion engine high in durability.  
**CONSTITUTION:**A catalyst carrier is coated with a mixture consisting of catalytically active components prepared by supporting platinum and/or palladium on cerium oxide stabilized by rare earth metal (excepting zirconium and cerium) and zirconium and refractory inorg. oxide based on activated alumina and, thereafter, rhodium and/or rhodium and a platinum group metal are further supported on the carrier to obtain the objective catalyst for purifying exhaust gas. Since platinum and/or palladium are preliminarily supported on stabilized cerium oxide, the sintering of platinum and palladium is suppressed and catalytic activity can be kept long.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

102049

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 299360

(43) 公開日 平成7年(1995)11月14日

(61) Int. Cl. *	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 0 1 J 23/63				
	Z A B			
B 0 1 D 53/86	Z A B			
			B 0 1 J 23/56	3 0 1 A
			B 0 1 D 53/36	Z A B
審査請求	未請求	請求項の数 1 1	OL	(全 1 1 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-97663

(22) 出願日 平成6年(1994)5月11日

(71) 出願人 000104607

キャタラー工業株式会社

静岡県小笠郡大東町千浜7800番地

(71) 出願人 000002967

ダイハツ工業株式会社

大阪府池田市ダイハツ町1番1号

(72) 発明者 佐藤 容規

静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 キャタ

ラー工業株式会社内

(72) 発明者 松浦 慎次

静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 キャタ

ラー工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【目的】 耐久性の高い内燃機関用三元触媒を提供する。

【構成】 ジルコニウムまたはセリウムを除く希土類金属とジルコニウムとで安定化されたセリウム酸化物に白金および/またはパラジウムを担持した触媒活性成分と、活性アルミナを主体とした耐火性無機酸化物よりなる混合物を触媒担体に被覆せしめた後、更にロジウムおよび/またはロジウムと白金族金属とを担持してなる事の特徴とする。白金およびパラジウムが安定化されたセリウムに予め担持されているため、白金、パラジウムのシンタリングが抑制され、触媒活性が長く維持できる。

cc 72/21/2-Te 9

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】ジルコニウムまたはセリウムを除く希土類金属とジルコニウムとで熱安定化されたセリウム酸化物に白金および/またはパラジウムを担持した触媒活性成分と、活性アルミナを主体とした耐火性無機酸化物よりなる混合物を触媒担体に被覆せしめた後、更にロジウムおよび/またはロジウムと白金族金属とを担持してなる事を特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項 2】担持されている白金および/またはパラジウムの総量の少なくとも 30 重量%以上が熱安定化されたセリウム酸化物に担持されている請求項 1 記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 3】触媒の単位容量当り白金および/またはパラジウムの担持量が 0.1~5.0 g/リットルであり、ロジウムの担持量が 0.01~1.0 g/リットルである請求項 1 記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 4】触媒の単位容量当り白金および/またはパラジウムの担持量が 0.3~3.0 g/リットルであり、ロジウムの担持量が 0.05~0.5 g/リットルである請求項 1 記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 5】ロジウムの 50 重量%以上は触媒担体に被覆された耐火性無機酸化物よりなる層の表面より 40 μm 以内に担持されている請求項 1 記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 6】触媒担体 1 リットル当たり、熱安定化されたセリウム酸化物が 10~200 g および耐火性無機酸化物が 80~300 g である請求項 1 記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 7】熱安定化されたセリウム酸化物の平均粒径は 10 μm 以下、比表面積は 20 m<sup>2</sup>/g 以上である請求項 1 記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 8】熱安定化されたセリウム酸化物は、セリウム酸化物と、ジルコニウム酸化物と、セリウム酸化物を除く希土類酸化物の混合物で、少なくとも一部が複合酸化物または固溶体として存在している請求項 1 記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 9】セリウム酸化物、ジルコニウム酸化物および希土類酸化物の複合酸化物または固溶体は、原子割合で各々ジルコニウムが 0.05~0.35、希土類金属が 0~0.30、ジルコニウムと希土類金属の合計が 0.05~0.55 で残部がセリウムとなるように構成されている請求項 5 記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 10】耐火性無機酸化物は、活性アルミナ、熱安定化された活性アルミナ、希土類金属の酸化物、アルカリ土類金属の酸化物である請求項 1 記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 11】活性アルミナは γ-アルミナ、δ-アルミナ、θ-アルミナの一種またはこれらの混合物で、平均粒径が 10 μm 以下、比表面積が 50 m<sup>2</sup>/g 以上である請求項 1 記載の排気ガス浄化用触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、排気ガス浄化用触媒に関するもので、自動車等の内燃機関からの排気ガスに含まれる有害成分である一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC) および窒素酸化物 (NOx) を同時に除去する排気ガス浄化用触媒に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、内燃機関から排出される排気ガス中の有害成分である一酸化炭素、炭化水素および窒素酸化物を同時に除去する三元触媒では、主として白金、ロジウム等の白金族元素および低温活性向上のために酸素貯蔵効果を持つ酸化セリウムが用いられている。

【0003】このような従来の排気ガス浄化用触媒は、一体構造型モノリス担体に、活性アルミナのスラリーでコーティングを行い、その後セリウム溶液に含浸し、更にその後白金、ロジウム等の白金族元素含有溶液を用いて、含浸担持を行っている。最近、それら触媒の設置場所が、よりエンジンに近いマニホールド直下とされる傾向があることや、また高速運転時における排気ガス温度の上昇等により、触媒の高温耐熱性がより大きく要求されてきた。

【0004】しかし、従来の白金族元素や酸化セリウムを含む触媒は、高温において劣化され易い。この為、触媒の高温耐熱性を向上させるために、希土類金属やアルカリ土類金属の酸化物を添加している。また、高温で長時間使用すると白金粒子が凝集して粒成長を起こすいわゆるシンタリングが発生して浄化性能が著しく劣化する。実公平 5-20435 号公報に白金のシンタリング抑制のため酸化セリウム上に白金を担持した触媒が開示されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記した従来の三元触媒は、初期においては CO、HC および NOx の 3 成分を浄化するための良好な三元活性を示すものの、マニホールド直下のような高温かつガス雰囲気成分の変動の大きい部分では、耐久性や耐熱性においては必ずしも十分であるとはいえなかった。

【0006】したがって、本発明は、触媒成分として白金および/またはパラジウムとロジウムとを使用する触媒において、CO、HC および NOx の 3 成分を同時に初期から長期にわたって安定して浄化し、高温での耐久性を維持できる触媒を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、この課題を解決するために鋭意研究した結果、ジルコニウムまたはセリウムを除く希土類金属とジルコニウムとで熱安定化されたセリウム酸化物に白金および/またはパラジウムを担持した触媒活性成分と、活性アルミナを主体とした耐火性無機酸化物よりなる混合物を触媒担体に被覆せし

めた後、更にロジウムおよび/またはロジウムと白金族金属とを担持してなる排気ガス浄化用触媒が、従来の白金および/またはパラジウムとロジウムとを含む触媒に比べ触媒性能が向上することを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0008】触媒活性成分や耐火性無機酸化物に担持される白金および/またはパラジウムの担持量は、触媒の単位容量当り0.1~5.0g/リットルであることが好ましい。白金および/またはパラジウムの担持量が単位容量当り0.1g/リットル未満の場合、十分な浄化性能が得られない恐れがある。また逆に、白金および/またはパラジウムの担持量が単位容量当り5.0g/リットルを超えても担持量に見合うだけの効果が得られない。特に、白金および/またはパラジウムの担持量が単位容量当り0.3~3.0g/リットルである場合が触媒活性とコストの面より好ましい。

【0009】また、触媒担体に担持される白金および/またはパラジウムの全担持量の30重量%以上が、熱安定化セリウム酸化物に担持されるのが好ましい。それは白金および/またはパラジウムの担持量が30%未満の場合、高温時のシタリング抑制が十分でないため、好ましくない。触媒担体に担持されるロジウムの担持量は、触媒の単位容積当り0.01~1.0g/リットルであることが好ましい。それはロジウムの担持量が単位容積当り0.01g/リットル未満の場合、十分な触媒活性が得られない恐れがある。また逆に、ロジウムの担持量が単位容積当り1.0g/リットルを超えても担持量に見合うだけの効果が得られない。特に、ロジウムの担持量が単位容積当り0.05~0.5g/リットルである場合は、触媒活性とコストの面でより好ましい。

【0010】耐火性無機酸化物としては、活性アルミナ、シリコンおよび/またはそれらの酸化物で熱安定化された活性アルミナ、ランタン等の希土類金属の酸化物、マグネシウム、バリウム等のアルカリ土類金属の酸化物が好ましい。これらの耐火性無機酸化物は粒径の小さい、比表面積の大きいものが好ましい。活性アルミナの場合は平均粒径が10μm以下、比表面積が50m<sup>2</sup>/g以上が良い。

【0011】具体的には、耐火性無機酸化物は活性アルミナを主体とするものが良い。より好ましくは、耐火性無機酸化物は、活性アルミナに希土類金属の酸化物もしくは化合物、アルカリ土類金属の酸化物あるいは化合物の一種以上を含むものが良い。また活性アルミナはγ-アルミナ、δ-アルミナ、θ-アルミナの一種またはこれらの混合物からなり、更に好ましくは熱安定化のためにシリコン、希土類金属、アルカリ土類金属の一種またはその化合物を含むものが良い。

【0012】熱安定化されたセリウム酸化物はジルコニウムまたはセリウムを除く希土類金属とジルコニウムとで熱安定化されている。この熱安定化されたセリウム酸

化物（以下、熱安定化セリウム酸化物という）は以下の方法で調整することができる。しかし、熱安定化セリウム酸化物はここに示される調整方法に特に限定されるものではない。この熱安定化セリウム酸化物の調整方法として、市販の酸化セリウムに水可溶性のジルコニウム塩および/またはセリウムを除く希土類金属塩を担持する方法、水に溶かしたセリウム塩、ジルコニウム塩および/またはセリウムを除く希土類金属塩を混合し乾燥後、焼成する方法、水可溶性のセリウム塩、ジルコニウム塩および/またはセリウムを除く希土類金属を混合後、耐火性無機酸化物に担持する方法等をあげることができる。なお、焼成は例えば空気中で500℃、5時間程度加熱することによりなされる。いずれの方法でも、用いるセリウム、ジルコニウムおよびセリウムを除く希土類金属の各塩は特に限定されず、市販の硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩、塩化物等を用いることができる。

【0013】前記調整方法にて調整された熱安定化セリウム酸化物は、セリウム酸化物と、ジルコニウム酸化物とセリウム酸化物を除いた希土類酸化物との混合物で、少なくとも一部が複合酸化物または固溶体として存在している。熱安定化セリウム酸化物を構成するセリウム原子、ジルコニウム原子およびセリウム原子以外の希土類元素の原子の割合は、全体を100原子%としたとき、ジルコニウム原子が5~35原子%、セリウム原子以外の希土類元素の原子が0~30原子%、残部がセリウム原子となるのが好ましい。

【0014】上記の方法で調整された熱安定化セリウム酸化物を空気中で900℃にて5時間焼成しても比表面積が20m<sup>2</sup>/g以上である。なお、市販の酸化セリウムは同条件で焼成すると比表面積は10m<sup>2</sup>/g以下に劣化する。上記の如く混合される各成分は、触媒1リットル当たり、熱安定化セリウム酸化物が10~200gおよび耐火性無機酸化物が80~300gの割合で配合されるのが好ましい。

【0015】触媒活性成分と耐火性無機酸化物の混合物を被覆された触媒担体は、更に触媒金属を担持させるが、その触媒金属としては熱安定化セリウム酸化物に既に担持された白金および/またはパラジウムや、ロジウム等の白金族金属やその他貴金属のことで、1種または2種以上用いて担持するのが好ましい。

【0016】

【発明の作用および効果】本発明は、白金および/またはパラジウムが熱安定化セリウム酸化物上に担持されているため、従来解決できなかったシタリングを抑制することができた。そのため、マニホールド直下のような高温でかつガス雰囲気の変動の大きい場所においても、耐久性と耐熱性とを大きく改善することができた。

【0017】また、熱安定化セリウム酸化物上にある白金および/またはパラジウムは、従来方法での活性アルミナ上にある白金および/またはパラジウムに比べ、C

○および $\text{NO}_x$ 成分の浄化率が向上した。また、熱安定化されないセリウム酸化物上にある白金、パラジウムに比較し、本発明の熱安定化したセリウム酸化物上にある白金、パラジウムは耐久性が著しく向上している。また本発明の本発明の熱安定化したセリウム酸化は白金、パラジウムをセリウム塩とともに混合、酸化したもの比べ、少量の白金、パラジウムでより優れた $\text{CO}$ 、および $\text{NO}_x$ の浄化ができた。

【0018】

【実施例】以下、実施例により具体的に説明する。

(実施例1) 平均粒径 $5\mu\text{m}$ で、比表面積 $120\text{m}^2/\text{g}$ の酸化セリウムとオキシ硝酸ジルコニウム溶液を混合し、乾燥後、 $500^\circ\text{C}$ の温度で1時間焼成してジルコニウムで熱安定化されたセリウム複合酸化物粉末を得た。このジルコニウムで熱安定化されたセリウム複合酸化物の組成は、セリウム/ジルコニウムのモル比で5/1であった。

【0019】次に、上記ジルコニウムで熱安定化されたセリウム複合酸化物粉末にジニトロジアンミン白金溶液を添加し、乾燥後、 $500^\circ\text{C}$ の温度で1時間焼成して白金含有ジルコニウム-セリウム酸化物を得た。この白金含有ジルコニウム-セリウム複合酸化物中の白金含有量は2重量%であった。次に、 $400\text{セル}/\text{in}^2$ 、直径 $80\text{mm}$ 、長さ $95\text{mm}$ のコーディエライト製のモノリス担体に、白金含有ジルコニウム-セリウムの複合酸化物粉末、セリウム-ジルコニウムの複合酸化物粉末、 $\gamma$ -アルミナ粉末、アルミナ水和物および純水からなるスラリーをコートし、乾燥後、 $500^\circ\text{C}$ の温度で1時間焼成して、コーディエライト製のモノリス担体に、白金、セリウム、ジルコニウムおよび活性アルミナ含有層を形成した。

【0020】更に、このモノリス担体を硝酸ロジウム溶液に浸漬してロジウムを担持して触媒1を得た。触媒組成を表1に示す。また、この触媒1の被覆層断面をEPMA (electron probe microanalysis)で白金、セリウムおよびロジウムの配合割合を調べた。この結果、ロジウムは被覆層の表面より $40\mu\text{m}$ の範囲に存在した。また、白金とセリウムはピーク等が類似した組成をもつことが明らかになった。このことより白金とセリウムが互いに近接して存在することがわかる。

【0021】(実施例2) セリウム/ジルコニウムのモル比を19/1に変え、 $\gamma$ -アルミナ粉末を3原子%の $\text{La}$ を含む $\gamma$ -アルミナ粉末に変えた以外は、実施例1と同様にして触媒1を得た。触媒組成を表1に示す。

(実施例3) セリウム/ジルコニウムのモル比を2/1に変え、 $\gamma$ -アルミナ粉末を3原子%の $\text{Ba}$ を含む $\gamma$ -アルミナ粉末に変えた以外は、実施例1と同様にして触媒1を得た。触媒組成を表1に示す。

【0022】(実施例4) 実施例1の白金含有ジルコニウム-セリウム複合酸化物中の白金含有量の2.0重量

%を1.0重量%にし、実施例1と同様にしてモノリス担体に、白金含有ジルコニウム-セリウム複合酸化物と活性アルミナとよりなる被覆層を形成した。

【0023】更に、この被覆層をもつモノリス担体をジニトロジアンミン白金溶液に浸漬後、乾燥し、更に硝酸ロジウム溶液に浸漬してロジウムを担持して触媒4を得た。触媒組成を表1に示す。

(実施例5) 実施例1の白金含有ジルコニウム-セリウム複合酸化物中の白金含有量の2.0重量%を0.6重量%にし、実施例1と同様にしてモノリス担体に、白金含有ジルコニウム-セリウム複合酸化物と活性アルミナとよりなる被覆層を形成した。

【0024】更に、この被覆層をもつモノリス担体をジニトロジアンミン白金溶液に浸漬後、乾燥し、更にその後硝酸ロジウム溶液に浸漬してロジウムを担持して触媒5を得た。触媒組成を表1に示す。

(実施例6) 平均粒径 $5\mu\text{m}$ で、比表面積 $120\text{m}^2/\text{g}$ の酸化セリウムとオキシ硝酸ジルコニウム溶液および硝酸イットリウム溶液を混合し、乾燥後、 $500^\circ\text{C}$ の温度で1時間焼成してジルコニウムおよびイットリウムで熱安定化されたセリウム複合酸化物粉末を得た。このジルコニウムおよびイットリウムで熱安定化されたセリウム複合酸化物の組成は、セリウム/ジルコニウム/イットリウムのモル比で5/1/0.2であった。

【0025】次に、上記ジルコニウムおよびイットリウムで熱安定化されたセリウム複合酸化物粉末にジニトロジアンミン白金溶液を添加し、乾燥後、 $500^\circ\text{C}$ の温度で1時間焼成して白金含有ジルコニウム-イットリウム-セリウム酸化物を得た。この白金含有ジルコニウム-イットリウム-セリウム複合酸化物中の白金含有量は2重量%であった。

【0026】次に、 $400\text{セル}/\text{in}^2$ 、直径 $80\text{mm}$ 、長さ $95\text{mm}$ のコーディエライト製のモノリス担体に、白金含有ジルコニウム-イットリウム-セリウムの複合酸化物粉末、セリウム-ジルコニウムの複合酸化物粉末、 $\gamma$ -アルミナ粉末、アルミナ水和物および純水からなるスラリーをコートし、乾燥後、 $500^\circ\text{C}$ の温度で1時間焼成して、モノリス担体に、白金、セリウム、ジルコニウム、イットリウムおよび活性アルミナを含む層を形成した。

【0027】更に、このモノリス担体を硝酸ロジウム溶液に浸漬してロジウムを担持して触媒6を得た。触媒組成を表1に示す。

(実施例7) 平均粒径 $5\mu\text{m}$ で、比表面積 $120\text{m}^2/\text{g}$ の酸化セリウムとオキシ硝酸ジルコニウム溶液および硝酸イッテルビウム溶液を混合し、乾燥後、 $500^\circ\text{C}$ の温度で1時間焼成してジルコニウムおよびイッテルビウムで熱安定化されたセリウム複合酸化物粉末を得た。このジルコニウムおよびイッテルビウムで熱安定化されたセリウム複合酸化物の組成は、セリウム/ジルコニウム

ノイッテルビウムのモル比で5/1/0.2であった。

【0028】次に、ジルコニウムおよびイッテルビウムで熱安定化されたセリウム複合酸化物粉末にジニトロジアンミン白金溶液を添加し、乾燥後、500℃の温度で1時間焼成して白金含有ジルコニウム-イッテルビウム-セリウム酸化物を得た。この白金含有ジルコニウム-イッテルビウム-セリウム複合酸化物中の白金含有量は2重量%であった。

【0029】次に、400セル/in<sup>2</sup>、直径80mm、長さ95mmのコーディエライト製のモノリス担体に、白金含有ジルコニウム-イッテルビウム-セリウムの複合酸化物粉末、セリウム-ジルコニウムの複合酸化物粉末、γ-アルミナ粉末、アルミナ水和物および純水からなるスラリーをコートし乾燥後、500℃の温度で1時間焼成して、モノリス担体に、白金、セリウム、ジルコニウム、イッテルビウムおよび活性アルミナを含む層を形成した。

【0030】更に、このモノリス担体を硝酸ロジウム溶液に浸漬してロジウムを担持して触媒7を得た。触媒組成を表1に示す。

(比較例1) 実施例1と同様のコーディエライト製のモノリス担体に、セリウム-ジルコニウムの複合酸化物粉末とγ-アルミナ粉末、アルミナ水和物および純水からなるスラリーをコートし、乾燥後、500℃の温度で1時間焼成して、コーディエライト製のモノリス担体上にセリウム-ジルコニウムを含有するアルミナ層を形成した。このようにして得たモノリス担体を、ジニトロジアンミン白金溶液に浸漬後、乾燥し、更に硝酸ロジウム溶液に浸漬してロジウムを担持して触媒Aを得た。触媒組成を表1に示す。この触媒Aの被覆層断面をEPMAで白金およびロジウムの配合割合を調べた。この結果、白金は被覆層の表面より100μmの範囲に、ロジウムは被覆層の表面より40μmの範囲に分布していた。

【0031】(比較例2) 実施例1の白金含有ジルコニウム-セリウム複合酸化物中の白金含有量の2.0重量%を0.4重量%にし、実施例1と同様にしてコーディ

エライト製のモノリス担体に、白金、セリウム、ジルコニウムおよび活性アルミナよりなる層を形成した。

【0032】更に、このモノリス担体をジニトロジアンミン白金溶液に浸漬後、乾燥し、更に硝酸ロジウム溶液に浸漬してロジウムを担持して触媒Bを得た。触媒組成を表1に示す。

(比較例3) 活性アルミナ粉末にジニトロジアンミン白金溶液を添加し、乾燥、焼成して白金含有活性アルミナを得た。この白金含有活性アルミナ中の白金含有量は2.0重量%であった。

【0033】次に、実施例1と同様のコーディエライト製のモノリス担体に、白金含有活性アルミナ、セリウム-ジルコニウムの複合酸化物粉末、γ-アルミナ粉末、アルミナ水和物および純水からなるスラリーをコートし、乾燥後、500℃の温度で1時間焼成して、コーディエライト製のモノリス担体に、白金、セリウム、ジルコニウムおよび活性アルミナを含む層を形成した。

【0034】更に、このモノリス担体を硝酸ロジウム溶液に浸漬してロジウムを担持して触媒Cを得た。触媒組成を表1に示す。

(比較例4) 酸化セリウム粉末にジニトロジアンミン白金溶液を添加し、乾燥、焼成して白金含有酸化セリウムを得た。この白金含有酸化セリウム中の白金含有量は2.0重量%であった。

【0035】次に、実施例1と同様のコーディエライト製のモノリス担体に、白金含有酸化セリウム、セリウム-ジルコニウムの複合酸化物粉末、γ-アルミナ粉末、アルミナ水和物および純水からなるスラリーをコートし、乾燥後、500℃の温度で1時間焼成して、コーディエライト製のモノリス担体に、白金、セリウム、ジルコニウムおよび活性アルミナを含む層を形成した。

【0036】更に、このモノリス担体を硝酸ロジウム溶液に浸漬してロジウムを担持して触媒Dを得た。触媒組成表1に示す。

【0037】

[表1]

触媒	アルミナの コート量 (g/リットル)	Pt/Pd担持量 (g/リットル)〔 〕は熱 安定化Ce酸化物に付 着させたPtの割合	Rh 担持量 (g/リットル)	Ce-Zr-希土類金属 酸化物量(g/リットル) 〔 〕はCe/Zr/希 土類金属の原子(数)比
1	150	1.0/-〔100%〕	0.2	74〔5/1/-〕
2	150	1.0/-〔100%〕	0.2	76〔19/1/-〕
3	150	1.0/-〔100%〕	0.2	70〔2/1/-〕
4	150	1.0/-〔50%〕	0.2	74〔5/1/-〕
5	150	1.0/-〔30%〕	0.2	74〔5/1/-〕
6	150	1.0/-〔100%〕	0.2	73〔5/1/0.2〕 イットリウム
7	150	1.0/-〔100%〕	0.2	74〔5/1/0.2〕 イットリウム
A	150	1.0/-〔0%〕	0.2	74〔5/1/-〕
B	150	1.0/-〔20%〕	0.2	74〔5/1/-〕
C	150	1.0/-〔100%〕 アルミナ上	0.2	74〔5/1/-〕
D	150	1.0/-〔100%〕 セリア上	0.2	77〔6/-/-〕

(実施例8) 平均粒径 $5\mu\text{m}$ で、比表面積 $120\text{m}^2/\text{g}$ の酸化セリウムとオキシ硝酸ジルコニウム溶液を混合し、乾燥後、 $500^\circ\text{C}$ の温度で1時間焼成してジルコニウムで熱安定化されたセリウム複合酸化物粉末を得た。このジルコニウムで熱安定化されたセリウム複合酸化物の組成は、セリウム/ジルコニウムのモル比で5/1であった。

【0038】次に、上記ジルコニウムで熱安定化されたセリウム複合酸化物粉末にジニトロジアンミン白金溶液を添加し、乾燥後、 $500^\circ\text{C}$ の温度で1時間焼成して白金含有ジルコニウム-セリウム酸化物を得た。この白金含有ジルコニウム-セリウム複合酸化物中の白金含有量は0.6重量%であった。次に、実施例1と同様にして触媒8を得た。触媒組成を表2に示す。

【0039】(比較例5) 実施例1と同様のコーディエライト製のモノリス担体に、セリウム-ジルコニウムの複合酸化物粉末を、 $\gamma$ -アルミナ粉末、アルミナ水和物および純水からなるスラリーをコートし、乾燥後、 $500^\circ\text{C}$ の温度で1時間焼成して、コーディエライト製のモノリス担体上にセリウム-ジルコニウムを含有するアルミナ層を形成した。このようにして得たモノリス担体を、ジニトロジアンミン白金溶液に浸漬後、乾燥し、更に硝酸ロジウム溶液に浸漬してロジウムを担持して触媒Eを得た。触媒組成表2に示す。

【0040】(実施例9) 平均粒径 $5\mu\text{m}$ で、比表面積 $120\text{m}^2/\text{g}$ の酸化セリウムとオキシ硝酸ジルコニウム溶液を混合し、乾燥後、 $500^\circ\text{C}$ の温度で1時間焼成してジルコニウムで熱安定化されたセリウム複合酸化物粉末を得た。このジルコニウムで熱安定化されたセリウム複合酸化物の組成は、セリウム/ジルコニウムのモル比で5/1であった。

【0041】次に、上記ジルコニウムで熱安定化されたセリウム複合酸化物粉末にジニトロジアンミン白金溶液を添加し、乾燥後、 $500^\circ\text{C}$ の温度で1時間焼成して白金含有ジルコニウム-セリウム酸化物を得た。この白金含有ジルコニウム-セリウム複合酸化物中の白金含有量は0.6重量%であった。次に、実施例1と同様にして触媒8を得た。触媒組成を表2に示す。

【0042】次に、上記ジルコニウムで熱安定化されたセリウム複合酸化物粉末にジニトロジアンミン白金溶液を添加し、乾燥後、 $500^\circ\text{C}$ の温度で1時間焼成して白金含有ジルコニウム-セリウム酸化物を得た。この白金含有ジルコニウム-セリウム複合酸化物中の白金含有量は0.6重量%であった。次に、実施例1と同様にして触媒8を得た。触媒組成を表2に示す。

は5重量%であった。次に、実施例1と同様にして触媒9を得た。触媒組成を表2に示す。

【0042】(比較例6)実施例1と同様のコーディエライト製のモノリス担体に、セリウム-ジルコニウムの複合酸化物粉末を、 $\gamma$ -アルミナ粉末、アルミナ水和物および純水からなるスラリーをコートし、乾燥後、500℃の温度で1時間焼成して、コーディエライト製のモノリス担体上にセリウム-ジルコニウムを含有するアルミナ層を形成した。このようにして得たモノリス担体を、ジニトロジアンミン白金溶液に浸漬後、乾燥し、更に硝酸ロジウム溶液に浸漬してロジウムを担持して触媒Fを得た。触媒組成を表2に示す。

【0043】(実施例10)平均粒径5 $\mu$ mで、比表面積120m<sup>2</sup>/gの酸化セリウムとオキシ硝酸ジルコニウム溶液を混合し、乾燥後、500℃の温度で1時間焼成してジルコニウムで熱安定化されたセリウム複合酸化物粉末を得た。このジルコニウムで熱安定化されたセリウム複合酸化物の組成は、セリウム/ジルコニウムのモル比で5/1であった。

\*

\*【0044】次に、上記ジルコニウムで熱安定化されたセリウム複合酸化物粉末にジニトロジアンミン白金溶液を添加し、乾燥後、500℃の温度で1時間焼成して白金含有ジルコニウム-セリウム複合酸化物を得た。この白金含有ジルコニウム-セリウム複合酸化物中の白金含有量は10.0重量%であった。次に、実施例1と同様にして触媒10を得た。触媒組成を表2に示す。

【0045】(比較例7)実施例1と同様のコーディエライト製のモノリス担体に、セリウム-ジルコニウムの複合酸化物粉末を、 $\gamma$ -アルミナ粉末、アルミナ水和物および純水からなるスラリーをコートし、乾燥後、500℃の温度で1時間焼成して、コーディエライト製のモノリス担体上にセリウム-ジルコニウムを含有するアルミナ層を形成した。このようにして得たモノリス担体を、ジニトロジアンミン白金溶液に浸漬後、乾燥し、更に硝酸ロジウム溶液に浸漬してロジウムを担持して触媒Gを得た。触媒組成を表2に示す。

【0046】

【表2】

触媒	アルミナの コート量 (g/リットル)	Pt/Pd担持量 (g/リットル)〔 〕は予 めCeに付着させたPt の割合	Rh 担持量 (g/リ ットル)	Ce-Zr-希土類金属 量(g/リットル)〔 〕はCe/Zr/希土類 金属の原子(数)比
8	150	0.3/-〔100%〕	0.1	74〔5/1/-〕
E	150	0.3/-〔 0%〕	0.1	74〔5/1/-〕
9	150	0.5/-〔100%〕	0.12	74〔5/1/-〕
F	150	0.5/-〔 0%〕	0.12	74〔5/1/-〕
10	150	0.5/0.5 100%	0.2	74〔5/1/-〕
G	150	0.5/0.5 0%〕	0.2	74〔5/1/-〕

(実施例11)実施例1で使用了ジニトロジアンミン白金溶液の代わりにジニトロジアンミン白金溶液と硝酸パラジウム溶液を使用し $\gamma$ -アルミナ粉末を5原子%のBaを含む $\gamma$ -アルミナ粉末に変えた以外は、実施例1と同様にして触媒11を得た。触媒組成を表3に示す。

【0047】(比較例8)比較例1で使用了ジニトロジアンミン白金溶液の代わりに硝酸パラジウム溶液を使用した以外は、比較例1と同様にして、触媒Hを得た。触媒組成表3に示す。

(実施例12)実施例1で使用了ジニトロジアンミン白金溶液の代わりに硝酸パラジウム溶液を使用し、3原

子%のLaを含む $\gamma$ -アルミナを用い、さらに炭酸Baを単位触媒容量当りBa換算で0.2mol/l加えた以外は、実施例1と同様にして触媒12を得た。触媒組成を表3に示す。

【0048】(比較例9)実施例1で使用了ジニトロジアンミン白金溶液の代わりに硝酸パラジウム溶液を使用した以外は、実施例1と同様にして、触媒Jを得た。触媒組成表3に示す。

【0049】

【表3】



触媒	アルミナの コート量 (g/リッ トル)	Pt/Pd担持量 (g/リットル)〔 〕は予 めCeに付着させたPt の割合	Rh 担持量 (g/リッ トル)	Ce-Zr-希土類金属 量(g/リットル)〔 〕はCe/Zr/希土類 金属の原子(数)比
11	150	0.5/0.5 100%)	0.2	74〔5/1/-〕
H	150	0.5/0.5 0%)	0.2	74〔5/1/-〕
12	150	-/1.0〔100%)	0.2	74〔5/1/-〕
J	150	-/1.0〔 0%)	0.2	74〔5/1/-〕

(試験例1) 実施例1～実施例11および比較例1～比較例9で得られた触媒を排気量4000ccのガソリンエンジンに取り付け、第1図に示すエージング条件で、平均のエンジン回転数3500rpm、触媒入口の排気ガス温度800℃、触媒中央部の排気ガス温度1050℃で50時間の耐久試験を行った。

【0050】エージング条件は第1図に示すように、1サイクルを60秒とするサイクルで、1サイクル中の始めの40秒は、理論空燃比A/F=14.6で制御し、40秒目を過ぎたときに、燃料を増大しA/F=12～13とし、その状態を16秒(1サイクルの40秒目から56秒目まで)続ける。その後理論空燃比A/F=14.6に戻してエンジン制御する。一方、2次空気の導入は、1サイクルの始めから44秒目まで「開」として

2次空気を導入せず、44秒目に2次空気を導入し「開」とし、そのまま60秒まで続ける制御をするものである。1サイクルの44秒目から触媒中央部の温度が上昇し、1050℃に達し、55秒目からは酸素過剰下で1050℃から温度が下降する耐久試験となる。

20 【0051】前記した耐久試験を行った各触媒は、次に排気量660ccのガソリンエンジンに取り付け、触媒性能を評価した。評価条件はエンジン回転数を3000rpm、理論空燃比A/F=14.6で制御し、触媒入口の温度を変化させて、HC、COおよびNO<sub>x</sub>の50%浄化温度を求めた。評価結果を表4～表6に示す。

【0052】

【表4】

触媒	担持量 (g/l)		耐久後50%浄化温度 (℃)		
	Pt	Rh	HC	CO	NO <sub>x</sub>
	1.0	0.2	381	371	369
1	1.0	0.2	381	371	369
2	1.0	0.2	384	373	372
3	1.0	0.2	389	378	378
4	1.0	0.2	384	374	373
5	1.0	0.2	388	376	375
6	1.0	0.2	380	367	365
7	1.0	0.2	382	372	374
A	1.0	0.2	402	393	391
B	1.0	0.2	395	386	384
C	1.0	0.2	411	418	416
D	1.0	0.2	405	396	393

表4より、本発明の実施例の触媒1～7は、HCの耐久後50%浄化温度が381℃～389℃、COの耐久後50%浄化温度が367℃～378℃、NO<sub>x</sub>の耐久後50%浄化温度が365℃～378℃の範囲にある。一方、比較例の触媒A～Dは、HCの耐久後50%浄化温度が395℃～411℃、COの耐久後50%浄化温度が386℃～418℃、NO<sub>x</sub>の耐久後50%浄化温度が384℃～416℃の範囲にある。

【0053】本発明の実施例の触媒1～7と比較例の触媒A～Dでは、耐久後50%浄化温度が平均して、HCで13℃、COで29°、NO<sub>x</sub>で28℃、いずれも本発明の実施例の触媒1～7が低くなっている。すなわち、本発明の実施例の触媒1～7は耐久性が高く、それだけ触媒活性が高く維持されているのがわかる。

【0054】

【表5】

触媒	担持量 (g/l)		耐久後50%浄化温度 (°C)		
	Pt	Rh	HC	CO	NOx
8	0.3	0.1	421	424	416
E	0.3	0.1	449	452	443
9	3.0	0.3	398	396	380
F	3.0	0.3	428	425	414
10	5.0	0.5	415	408	406
G	5.0	0.5	436	422	423

表5の結果も、表4の結果と同様、本発明の実施例の触媒8、触媒9および触媒10は、比較例の触媒E、触媒Fおよび触媒Gに比較し、耐久後50%浄化温度が低い。すなわち、本発明の実施例の触媒8、触媒9および\*

\*触媒10はいずれも耐久性能が優れていることが判る。  
【0055】  
20 【表6】

触媒	担持量 (g/l)			耐久後50%浄化温度 (°C)		
	Pt	Pd	Rh	HC	CO	NOx
11	0.5	0.5	0.2	415	408	406
H	0.5	0.5	0.2	436	422	423
12	—	1.0	0.2	431	432	433
J	—	1.0	0.2	453	451	454

表6の結果も、表4、表5の結果と同様、本発明の実施例の触媒11および触媒12は、比較例の触媒H、触媒Fおよび触媒Jに比較し、耐久後50%浄化温度が低い。すなわち、本発明の実施例の触媒11および触媒12はいずれも耐久性能が優れていることが判る。

※白金粒子径および実施例11および比較例8の触媒の耐久後のパラジウム粒子径をXRD (X線回折) により測定した。図結果を第7表に示す。

【0056】

【表7】

(試験例2) 実施例1および比較例1の触媒の耐久後の※40

	Pt粒子径 (Å)		Pd粒子径 (Å)
触媒1	98	触媒11	205
触媒A	202	触媒H	317

表7より、本発明の排気ガス浄化用触媒1および触媒11は、白金およびパラジウムの微細粒子径が比較例の触媒Aおよび触媒Hのものより小さい。これにより、本発

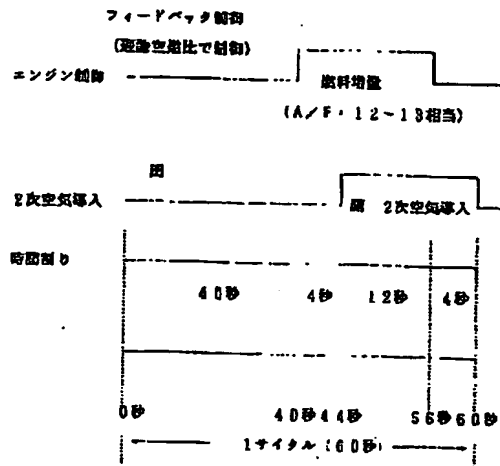
明の排気ガス浄化用触媒1および触媒2は、白金およびパラジウムのシタリングが抑制されていることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例および比較例の各触媒に対して

なされた老化（エージング）試験の、エンジン駆動を示すサイクル線図。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

B 0 1 D 53/94

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 0 1 D 53/36

1 0 4 A

B 0 1 J 23/56

Z A B A

(72) 発明者 滝 健一

静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 キャタ  
ラー工業株式会社内

(72) 発明者 田中 裕久

滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上3000番地  
ダイハツ工業株式会社滋賀テクニカルセン  
ター内

(72) 発明者 高橋 一郎

滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上3000番地  
ダイハツ工業株式会社滋賀テクニカルセン  
ター内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**